PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

07-240277

(43) Date of publication of application: 12.09.1995

(51)Int.CI.

H05B 33/12 CO9K 11/06 H05B 33/14 H05B 33/22

H05B 33/26 H05B 33/28

(21)Application number: 06-027853

(71)Applicant: IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing:

25.02.1994

(72)Inventor: HOSOKAWA CHISHIO

MATSUURA MASAHIDE

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain easily an organic EL element in which the color purity of the blue color luminescence is improved, by controlling the optical membrane thickness from an anode to a cathode, in a specific structure of element.

CONSTITUTION: This organic EL element is composed of a substarte; a high refractive transparent electrode; an organic multilayer; and a cathode. As the substarte, a material having a transparency, and the refractive factor 1.6 or higher, especially 1.9 or high, is preferable. The total optical membrane thickness of the electrode and the organic multilayer is necessary to set that the strength at central wavelength λ of the EL luminescence generated from the organic multilaye having the refractive factor 1.6 to 1.8 is reinforced. The electrons poured from the cathode, and the electron holes poured from the anode are combined each other, so as to produce an exciting condition of the molecules or polymers of the luminous material, and outputs the light and returns to a base condition. The difference of the refractive factors at the interface of the substarte and the high refractive factor of electrode is preferable to be large, but as the width selectable practically, it is favorable to be 0.2 to 1.5. In such an element, by controlling the optical membrane from the anode to the cathode, an organic EL element in which the color purity of the blue color luminescence is improved can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

13.05.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2846571

[Date of registration]

30.10.1998

[Number of appeal against examiner's decision of

(19)日本国特許庁 (JP)

(45) 発行日 平成11年(1999) 1月13日

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11)特許番号

第2846571号 (24)登錄日 平成10年(1998)10月30日

(51) Int.CL*	蘇別配号	PΙ	
H05B 33/12		HO5B 33/12	Z
C 0 9 K 11/06	610	C09K 11/06	610
H 0 5 B 33/28		HO 5 B 33/28	

節求項の数10(全 35 頁)

(21)出顧器号	竹廟平6-27853	(73)特許権者	000183646
	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,		出光與産株式会社
(22)出題日	平成6年(1994)2月25日		東京都千代田区丸の内3丁目1巻1号
		(72) 発明者	細川 地獺
(65)公頃番号	特 		千葉県袖ケ浦市上泉1280番地 出光興産
(43)公園日	平成7年(1995) 9月12日		株式会社内
每查甜菜日	平成9年(1997)5月13日	(72) 発明者	松浦 正英
			千葉泉袖ケ浦市上泉1280番地 出光興産
			株式会社内
		(74)代理人	弁理士 大谷 保
		容並世	山岸 利治
		(56)参考文献	特爾 平5−343183 (JP, A)
			特開 平4-237993 (JP, A)
			特捌 平5−3081 (JP, A)
			特胸 平6-275381 (JP, A)
		_11112	最終質に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス索子

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 蓋板/高屈折性透明電極/有機多層部/ 陰極からなる有機エレクトロルミネッセンス素子であっ て、高屈折性逐明電極の屈折率が1.8以上であると共 に... 高屈折性透明電極と有機多層部との合計光学膜厚 が、屈折率1.6~1.8の有機多厘部より発生するエレク トロルミネッセンスの中心波長入(ことで、入は440 ~490nm. 500~550nm及び600~650 nmより選択される。)における強度を増強するよう π/λ [(nd), +(nd),] = 2mπ X α (2m -1) π

【ただし、(nd),は有機多層部の光学膜厚。(n d), は高屈折性透明電極の光学順厚. mは1~10の 整数、nは屈折率、dは膜厚である。)の関係を満たし て設定されていることを特徴とする有機エレクトロルミ ネッセンス案子。

【註求項2】 甚板/高屈折性下地層/透明電極/有機 多層部/陰極からなる有機エレクトロルミネッセンス素 子であって、高屈折性下地層の屈折率が1.8以上である と共に、高屈折性下地層と透明電極と有機多層部との台 計光学膜厚が、屈折率1.6~1.8の有機多層部より発生 するエレクトロルミネッセンスの中心波長入(ここで、 えは440~490nm、500~550nm及び60 に. <u>〔(nd)、+(nd)、〕で表され、かつ式 4</u> 10 0~650nmより選択される。)における強度を増強 するように設定されていることを特徴とする有機エレク トロルミネッセンス案子。

> 【請求項3】 合計光学膜厚が〔(nd)、+(nd) $_1 + (nd)$ 。) で表され、かつ式 $4\pi/\lambda$ ((n $d)_1 + (nd)_2 + (nd)_1 = 2m\pi X i (2m)$

特許2846571

(2)

 $-1)\pi$

【ただし、(nd)、は有機多層部の光学順厚。(nd)、は透明電極の光学膜厚。(nd)、は高屈折性下地層の光学膜厚。mは1~10の整数。nは屈折率、dは膜厚である。)の関係を満たすように設定されている請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

3

【語求項4】 基板/高屈折性下地層/透明電極/有機多層部/陰極からなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、高屈折性下地層の屈折率が1.8以上であると共化、透明電極と有機多層部との合計光学順厚が、周10折率1.6~1.8の有機多層部より発生するエレクトロルミネッセンスの中心波長入(ここで、入は440~490mn、500~550nm及び600~650nmより選択される。)における強度を増強するように設定されていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表子

【詰求項5】 合計光学競厚が〔(nd), + (nd),) で表され、かつ式 $4\pi/\lambda$ 〔(nd), + (nd),] = $2m\pi \nabla t (2m-1)\pi$

[ただし、(nd)、は有機多層部の光学膜厚。(nd)、は透明電極の光学膜厚、mは1~10の整数、nは屈折率、dは瞬厚である。]の関係を満たすように設定されている語求項4型載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【語求項6】 芸板/低屈折性下地層/透明電極/有機多層部/陰極からなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、低屈折性下地層の屈折率が1.4以下であると共化、透明電極と有機多層部との合計光学順厚が、屈折率1.6~1.8の有機多層部より発生するエレクトロルミネッセンスの中心波長入(ここで、入は4.40~4.90 nm,500~550 nm及び600~650 nmより選択される。)における強度を増強するように設定されていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 合計光学幾厚が〔(nd)、+(nd)。)で表され、かつ式 $4\pi/\lambda$ 〔(nd)、+(nd)、)= $2m\pi$ 又は(2m-1) π

【ただし、(nd)、は有機多層部の光学膜厚。(nd),は透明電極の光学膜厚、mは1~10の整数、nは屈折率、dは瞬厚である。】の関係を満たすように設 40 定されている請求項<u>6</u>記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】 除極が、有機多層部より発生するエレクトロルミネッセンスを50%以上反射するものである請求項1.2、4又は6記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】 有級多層部が、(a)正孔輸送領域層と 発光層とからなるもの、(b)正孔輸送領域層と発光層 と電子注入層とからなるもの、又は(c)正孔輸送領域 層と発光層と付着改善層とからなるものである語求項 1. <u>2, 4 又は 6</u>記載の有機エレクトロルミネッセンス 第子。

【詰求項10】 有級多層部中の正孔輸送領域層又は免光層の順厚を選定することにより、有機多層部より発生するエレクトロルミネッセンスの中心液長入(ここで、入は440~490nm、500~550nm及び600~650nm)における強度を増強させた請求項9起載の有級エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、有機Eし素子と略記する。)に関し、さらに詳しくは、特定の構成の素子において、陽極から陰極までの光学膜厚を副卸し、特に青色発光の色純度を高めた有機Eし素子に関するものである。

[0002]

【従来の技術】一般に、EL案子は自己発光性であるた め規認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐管撃 性に優れるとともに、取扱いが容易であることから、各 20 租表示装置における発光索子としての利用が注目されて いる。EL素子には、発光材料に無機化合物を用いた無 機Eし素子と有機化合物を用いた有機Eし素子とがあ り、とのうち、有機EL素子は、印加電圧を大幅に低く しうるために、その真用化研究が積極的になされてい る。上記有機ELI素子の構成については、陽極/発光層 /陰極の構成を基本とし、これに正孔注入輸送層や電子 注入輸送層を適宜設けたもの、例えば陽極/正孔注入輸 送層/発光層/陰極や、陽極/正孔注入輸送層/発光層 /電子注入輸送層/陰極などの構成のものが知られてい 30 る。該正孔注入輸送層は、陽極より注入された正孔を発 光層に伝達する機能を有し、また、電子注入輸送層は陰 極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有して いる。そして、該正孔注入輸送層を発光層と陽極との間 に介在させるととによって、より低い電界で多くの正孔 が発光層に注入され、さらに、発光層に陰極又は電子注 入輸送層より注入された電子は、正孔注入輸送層が電子 を輸送しないので、正孔注入輸送層と発光層との界面に **蓄積され発光効率が上がることが知られている。**

【0003】とのような有機EL素子においては、陽極40と除価との間に介在する有機を層部における各層の順厚。例えば正孔注入輸送層、発光層、電子注入層の各膜厚を副御し、最大の効率及び最高の輝度を得る試みが多くなされている。例えば、陽極/正孔輸送性発光層/電子輸送層/陰極の構成において、電子輸送層の膜厚を30~60nmに副御して、発光効率の向上を図った技術が開示されている(特関平4-137485号公報)。これは、発光層と陰極間の距離が重要な因子であることを示している。また、電子輸送層の膜厚を制御し、発光層から生じる光と陰極から反射してくる光とが干渉する50際に、実質的に増強されるようにした技術が開示されて

03-09-17

特許2846571

いる (特闘平4-328295号公報)。

【0004】しかしながら、これちの技術においては、 2つの反射性界面で挟まれている有様多層部を含む層の 光学膜厚を選定することにより、素子の色純度が改善で きることは、何ら示されていない。さらに、これらの技 術では、電子輸送層の膜厚を制御することが必要である が、この場合、電子注入層が発光に関与し、色純度が劣 化したり、効率が低下するなどの好ましくない事態を招 **楽し、その改善が求められていた。また、陽極と陰極と** の間に、金属酸化物を挿入した機成のEL素子が開示さ 10 れている (特開平4-334895号公報)。 しかしな がら、この技術においては、有機層の劣化をもたらす紫 外線を運断する目的で金属酸化物層が設けられており、 本発明の技術を示唆するものではない。さらに、陽極/ 正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極の構成であっ て、該電子注入層として、特定の金属蟾体とこれ以外の 有機化合物との混合層を用いたEL素子が提案されてい る (特願平5-96407号)。 しかしながら、 との技 衛においては、有機多層部の光学膜厚を、発生するEL 光の選定された波長における強度を増強するように設定 20 していないし、またなんらこれについて示されていな い。また、基板/居営体多層膜/透明電極/有機多層部 /除極からなる素子において、透明電極と有機多層部と の合計光学順厚を制御することにより、色純度を向上さ せる技術が知られている。しかしながら、この技術にお いては、諸電体多層膜を用いる必要があり、コスト高に なるのを免れない。

【0005】他方、透明電極/誘弯体層/對光体層/誘 電体層/背面電極の機成において、蛍光体層又は蛍光体 層と試管体層との積層構造体の膜厚(d)と、その屈折 率(n)とが、d=k・n・λ/2(ここで、λは発光 波長である。) の関係式を満たすようにした技術が関示 されている (特開平2-46695号公銀)。 との技術 においては、該蛍光体層に2nSなどの無機蛍光体が、 また誘電体層には酸化物などからなる絶縁膜が用いられ ており、そして、蛍光体層又は蛍光体層と誘電体層との **箱層構造体の膜厚を、その屈折率に応じて設定すること** により、透明電極と誘電体層との界面と、誘電体層と背 面電極との界面の間を、蛍光体層から発せられる光を多 重反射後、干渉するようにしている。しかしながら、こ の構成では、誘電体層や蛍光体層の屈折率は2.0以上で ある一方、透明電極の屈折率が1.8程度以下であるた め、該透明電極と誘電体層との界面を反射性として取扱 っている。これに対し、本発明で関示している透明電極 /有機多層部/陰極の構成においては、有機多層部の層 折率が1.6~1.8であって、透明電極と有機多層部との 界面は反射性であるとはいえない。上記特別平2-46 695号公報では、本発明のように、透明電極と墓板と の界面、又は透明電極と高屈折性下地層との界面。又は

い。かつ透明電極と有機多層部との合計光学順厚を制御 するととについては、なんら示されていない。

[0006]

(3)

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような 享情のもとで、特定の構成の素子において、陽極から陰 極までの光学膜厚を制御し、特に青色発光の色維度を高 めた有機EL索子を提供することを目的としてなされた ものである。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、光学順厚 を副御し、青色発光の色純度を高めた有機EL素子を開 発すべく競意研究を重ねた結果、(1)基板/高屈折性 透明電極/有機多層部/陰極の機成において、眩高層折 性透明電極と有機多層部との合計光学膜厚を、(2)基 板/高屈折性下地層/透明電極/有機多層部/陰極の機 成において、該高屈折性下地層と透明電極と有機多層部 との合計光学膜厚を、又は、透明電極と有機多層部との 台計光学順厚を、(3)基板/低層新性下地層/透明電 **極/有機多層部/陰極の構成において、該透明電極と有** 機多層部との合計光学順厚を、特定の屈折率をもつ有機 多層部より発光されるEし光の選定された波長における 強度が増強されるように設定することにより、その目的 を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に 基づいて完成したものである。

【0008】すなわち、本発明は、(1)基板/高屈折 性透明電極/有機多層部/除極からなる有機EL素子で あって、高屈折性透明電極と有機多層部との台計光学膜 厚が、屈折率1.6~1.8の有機多層部より発生するEL 光の波長入 (ととで、入は440~490 nm、500 ~550nm及び600~650nmより選択され る。)における強度を増強するように設定されているこ とを特徴とする有機EL素子〔1〕. (2) 基板/高屈 折性下地層/透明電極/有機多層部/陰極からなる有機 Eし素子であって、高屈折性下地層と透明電極と有機多 層部との合計光学膜厚が、屈折率1.6~1.8の有機多層 部より発生するEL光の波長入(ここで、入は上記と同 じである。)における強度を増強するように設定されて いることを特徴とする有機EL素子〔2〕、(3) 基板 /高屈折性下地層/透明電極/有機多層部/陰極からな る有機EL素子であって、透明電極と有機多層部との合 計光学膜厚が、 屈折率1.6~1.8の有機多層部より発生 するEL光の波長入(ことで、入は上記と同じであ る。) における強度を増強するように設定されているこ とを特徴とする有機EL素子〔3〕及び(4)華板/低 屈折性下地層/透明電極/有機多層部/陰極からなる有 機Eし素子であって、透明電極と有機多層部との合計光 学膜厚が、屈折率1.6~1.8の有機多層部より発生する BL光の波長》(ここで、)は上起と同じである。) に おける強度を増強するように設定されていることを特徴 透明電極と低屈折性下地層との界面を反射性として取扱 50 とする有機EL素子〔4〕を提供するものである。

(4)

【0009】本発明の有機EL宏子〔1〕は、基板/高 屈折性透明電極/有機多層部/陰極から構成されてい る。該基板としては、透明性を有するもの、例えばガラ ス、石英、有機高分子化合物などが挙げられるが、これ らの中では、屈折率1.6以下のものが好適である。ま た。高層折性適明電極は、上記の層折率1.6以下の低層 折性基板と該透明電極との界面で光の反射が起こるよう に、できるだけ高い屈折率を有するものが望ましく、好 ましい屈折率は1.8以上、特に好ましくは1.9以上であ る。このような高屈折性遠明電極としては、仕事関数の 10 大きい (4 e V以上) 誘電性透明材料、例えば I TO, 2nO, SnO₂, Culaどの中から、屈折率が1.8 以上、好ましくは1.9以上のものを適宜選び、電極物質 とするものが好ましく用いられる。酸高屈折性透明電極 は、上記電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法に より、基板上に薄膜を形成させることにより、作製する ことできる。この電極より発光を取り出す場合には、透 過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電 極としてのシート抵抗は数百♀/□以下が好ましい。さ らに、有機多層部としては、後述するように従来公知の 29 すなわち、一般に、有機多層部の光学験厚を(n 種々のものを用いることができる。一方、陰極は鏡面性 の膜であり、有機多層部より発生するEL光を、好まし くは50%以上、より好ましくは70%以上反射するも*

*のが好適である。このような陰極としては、仕事関数の 小さい (4 e V以下) 金属、台金、電気伝導性化合物及 びこれらの混合物の中から適宜選び、電極物質とするも のが用いられる。このような電極物質の具体例として は、ナトリウム、ナトリウムーカリウム合金、マグネシ ウム、リチウム、マグネシウムー銀合金、AI/AI。 O. インジウム、希土類金層などが挙げられる。該除 極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方 法により、薄膜を形成させることにより、作製すること ができる。また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□ 以下が好ましく、膜厚は通常10nm~1μm、特に5 0~200mmの範囲が好ましい。

【0010】本発明の有機EL案子(1)においては、 上記高屈折性透明電極と有機多屈部との合計光学膜厚 を、屈折率1.6~1.8の有機多層部より発生するEL光 の中心波長人における強度が増強されるように設定する ことが必要である。ここで、入は、青色発光を望む場合 は440~490nm、緑色の場合は500~550n m. 赤色の場合は600~650nmから選択される。 d)、、高屈折性透明電極の光学順厚を(nd)。とし た場合、これらの合計光学験厚〔(nd)、+(nd) 。〕が、式

 $4\pi/\lambda$ ((nd), + (nd),] = $2m\pi$ · - - (1)

又は

 $4\pi/\lambda$ ((nd), + (nd),) = (2m-1) π -- (II)

の関係を満たすように設定される。上記式(1)及び (II) において、mは1~10の整数、nは屈折率、d は驥厚、入は前記と同じである。該式(1)、(II)は 部の屈折率) < (陰極金属の屈折率) の場合は式 (II) が、その逆の場合には式(1)が選ばれるが、必ずし も、初めから陰極金層の屈折率が判明しない場合には、 素子を実際に作製して試験を行い、調整するのがよい。 なお、各層の光学膜厚は、その層の膜厚と屈折率との積 で求めることができる。上記条件を満たすように高層折 性透明電極と有機多層部との台計光学膜厚を設定した場 台、素子より出るEL光は、その中心被長が増強され、 色純度が向上するという顕著な効果を奏する。との効果 が優れている場合、有機Eし素子の色は鮮明となり、フ ルカラーのためのR、G. Bのいずれを実現する場合に も利用することができる。

※な層であり、好ましくは屈折率が2.0以上の酸化物層、 **聞えばTiO:2gO:2nO.SiO,Sc,O** 』、HPO』、CeO」など、従来知られている光学的 陰極金属の屈折率により遺ばれる。例えば、(有機多層 30 に透明な諸僧体からなる層である。さらに、2mS,2 nSSe, 2nTe, GaN, InGaN, AlN, B e Nなどからなる層も好道である。一方、透明電極とし ては、前記有機EL素子〔1〕の高屈折性透明電極の説 明において例示した誘弯性透明材料を電極物質とするも のを用いることができるが、その層折率は1.8以上であ るのが有利である。 【0012】本発明の有機EL素子〔2〕においては、

【0011】次に、本発明の有機EL素子 [2] 及び 〔3〕は、基板/高屈折性下地層/透明電極/有機多層 部/陰極から構成されている。該基板、有機多層部及び 陰極としては、前記有機匠し素子 [1] で説明したもの と同じものを用いることができる。また、高屈折性下地 層は、屈折率1.8以上の高い屈折率を有する真質上透明※

基板と高屈折性下地層との界面で光の反射が生じる場合 であり、したがって、高屈折性下地層と透明電極と有機 40 多層部との合計光学順厚を、屈折率1.6~1.8の有機多 層部より発生するΕし光の中心波長λ (ここで、λは上 記と同じである。)における強度が増強されるように設 定することが必要である。すなわち、一般に、有機多層 部の光学膜厚を(nd)。、透明電極の光学膜厚を(n d) , 商屈折性下地層の光学膜厚を (nd)。とした 場合、これらの合計光学膜厚〔(nd)、+(nd)。 + (nd), 〕が、式

 $4\pi/\lambda$ ((nd), +(nd), +(nd), $3=2m\pi$ ··· (III)

又は

特許2846571 (5)

*光学膜厚を、屈折率1.6~1.8の有機多層部より発生す

るEL光の中心波長入(ととで、入は上記と同じであ

る。)における強度が増強されるように設定することが

必要である。すなわち、一般に、有機多層部の光学膜厚

を(nd)、透明電極の光学順厚を(nd)、とした

場合、これちの合計光学膜厚〔(nd), + (n

※【0014】また、高屈折性下地層と透明電極との界

面、及び基板と高屈折性下地層との界面の両界面で反射

が生じる場合がある。例えば、透明電極の屈折率く高屈

折性下地層の屈折率>基板の屈折率であって、それぞれ

の屈折率差が大きい場合である。このような場合には、

· · · (V)

10 $4\pi/\lambda ((nd)_1 + (nd)_1 + (nd)_1) = (2m-1)\pi$ · · · (IV)

【ただし、A、m、n及びdは、上記と同じである。】 の関係を満たすように設定される。上記式 (III)、 (I V) は有機EL案子〔1〕の場合と同様に除板金属の屈 折率により選ばれる。

【0013】一方、有機EL案子〔3〕においては、高 屈折性下地層と透明電極との界面で光の反射が生じる場 台であり、したがって、透明電極と有機多層部との合計※

d),)が、式 $4\pi/\lambda$ ((nd), +(nd),) = $2m\pi$

又は

٩.

$$4\pi/\lambda$$
 ((nd), + (nd),) = (2m-1) π ···(VI)

【ただし、A、m, n及びdは、上記と同じである。】 の関係を満たすように設定される。上記式(V)、(V I) は、有機EL素子〔1〕の場合と同様に陰極金属の 層折率により選ばれる。但し、(有機多層部の屈折率) < (金属の屈折率)の場合は式(V)が、またその逆の 場合は式(VI)が選ばれる。

> · · (VII) $4\pi/\lambda_{i}$ [(nd)_i + (nd)_j] = (2m-1) π $4\pi/\lambda$; ((nd), +(nd), +(nd), $l=2m\pi \cdot \cdot \cdot \text{(VIII)}$

光学膜厚を、式

【ただし、m、n及びdは、上記と同じである。】の関 係を満たすように設定する。上記式(VII)、(VIII) にお いて、入、及び入」は、青色の場合は440~490 n m. 緑色の場合は500~550nm. 赤色の場合は6 00~650nmより選択されるが、必ずしも一致しな★

★くてもよい。また、式 (VII),(VIII) は、前記有機EL (除極の屈折率) の場合であるが、との逆の場合には、

☆有機EL素子〔1〕の高屈折性透明電極の説明において

 $4\pi/\lambda_i$ ((nd), + (nd), $l=2m\pi$ ··· (IX) $4\pi/\lambda_1$ [{nd}, + (nd), + (nd),] = (2m+1) π $\cdot \cdot \cdot (X)$

の関係を満たすように設定する。このように、上記式 (VII)/(VIII) 又は式(IX)/(X) を選択するのは、低層 30 例示した誘端性退明材料を電極物質とするものを用いる 折率側より高屈折率側は入射する場合には光の位相が、 α変化するが、その逆の場合には変化量は0であるから である。この位相の変化は、上記の光学膜厚の設定に は、当然考慮する必要がある。特に、 λ、 = λ、のとき には、 $\{nd\}$ 。 $= \lambda / 4 となるが、この場合、EL光$ の中心波長における強度の増強が特に大きく、従来、公 知の色純度を改善する技術、例えば(1)カラーフィル ターにより色純度を改善する方法、(2)誘電体多層膜 と除極袋面とで有機多層部を挟み、色純度を改善する方 法などを用いる必要がない。本発明の有機EL素子 [2]及び[3]の構成は、上記(1)及び(2)で用 いられる機成より簡易であることは明らかである。 【0015】さらに、本発明の有機EL素子〔4〕は、 基板/低層折性下地層/透明電極/有機多層部/陰極か **ら構成されている。該基板、有機多層部及び陰極として** は、前記有機EL素子〔1〕で説明したものと同じもの

を用いることができる。また、透明電極としては

前記☆

ことができるが、その屈折率は1.8以上であるのが有利 である。さらに、低屈折性下地層には、従来公知の誘電 材料の中から、低屈折率のものを適宜還び用いることが できるが、例えばCaF.、MgF.、LiFなどの金 届フッ化物からなる層は、屈折率が1.4以下となり、好 適である。また、ファ素化アクリル樹脂やテフロン系共 宣合体などの含ファ素ポリマーからなる層も好ましい。 この有機EL素子 (4) においては、低屈折性下地層と 透明電極との界面で光の反射が生じる。したがって、透 40 明電極と有機多層部との合計光学順厚を、屈折率1.6~ 1.8の有機多層部より発生するEL光の中心波長 A(こ こで、入は前記と同じである。) における強度が増強さ れるように設定することが必要である。すなわち、一般 に、有機多層部の光学順厚を(nd)。, 透明電極の光 学験厚を(nd)」とした場合、それらの合計光学膜厚

[(nd), + (nd),]が、式

 $4\pi/\lambda$ ((nd), +(nd),] = $2m\pi$

 $4\pi/\lambda$ ((nd), +(nd),) = (2m-1) π ··(VI)

又は

特許2846571

【ただし、A、m, n及びdは、上記と同じである。】 の関係を満たすように設定される。上記式 (V). (V I) は、有機EL景子 [1] の場合と同様に除極金属の 屈折率により選ばれる。

:

【0016】次に、本発明の有機EL素子〔1〕~

[4]の原理について説明する。陰極から注入された電 子と陽極から注入された正孔はたがいに結合して、発光 材料である分子又はポリマーの励起状態を作り出し、こ の励起状態は光を出して基底状態に戻る。この光は、図 1で示すように、の透明である界面Bの方から放出され 10 る場合、O界面Aで反射され、放出される場合。 さらに ③界面Bで反射され、続いて界面Aで反射されたのち、 放出される場合など、様々な放出光が存在する。実際に は、とれらが干渉し、いわゆるファブリペロー干渉にお ける多重干渉が生じる。とのような干渉の結果、前記の 光学膜厚の条件を満たす素子においては、波長入(こと で、 λは前記と同じである。) の光が増強された形で放 出され、色純度が向上する。ここで、界面Aは、金属鏡 面を有する陰極と有機多層部との界面であるが、界面B は素子の構成により次の種類がある。

(1) 案子 [1] の場合、基板と高屈折性透明電極との 界面、(2) 索子 [2] の場合、基板と高屈折性下地層 との界面、(3)案子〔3〕の場合。高屈折性下地層と 透明電極との界面、(4)素子 [4]の場合、低屈折性 下地層と透明電極との界面。

この界面Bにおける屈折率の差(界面Bを挟む層間の屈 折率の差)は大きい方が好ましいが、実質上選択できる 幅は、好ましくは6.2~1.5である。なお、本発明は、 高屈折率層/低屈折率層の繰り返し多層機成を界面Bに 用いることを意味するものではない。このような構成は 30 複雑であって、均一に作製するのが困難である上、高い 波長週択をもたらし、色純度向上に寄与するものの、問 時に視野角により急激にEL光の中心波長が変化すると いう不利な点をもたらし、したがって、大面舗表示素子 には用いられにくい。

【0017】とれに対し、本発明の有機EL素子は、視 野角依存性が小さいという注目すべき性質を有するとと もに、色純度を高めることができるという有用な性質も*

[0019] [(t1]

【0020】 (式中、Y'~Y'は、それぞれ水素原 子、炭素数1~6のアルキル基,炭素数1~6のアルコ キシ芸、炭素数?~8のアラルキル基、置換あるいは無 置換の炭素数6~18のアリール基、置換あるいは無置 換のンクロヘキシル基、置換あるいは無置換の炭素数6 ~18のアリールオキシ甚、炭素数1~6のアルコキシ 基を示す。ここで、置換量は炭素数1~6のアルキル

12 * 有している。本発明の有機EL素子〔1〕~〔4〕にお ける有機多層部の構成としては、例えば透明電極側から

(1)正孔翰送領域歷/発光歷

(2)正孔翰送領域層/発光層/電子注入層

(3) 発光層/電子注入層

陰極側にかけて、

(6)

(4)有機半導体層/発光層

(5)有機半導体層/電子障壁層/異光層

(6) 正孔翰送領域層/発光層/付着改菩層

である機成を挙げることができる。これらの模成の中 で、正孔輸送領域圏/発光層、正孔輸送領域圏/発光圏 /電子注入層及び正孔輸送領域層/発光層/付着改善層 の構成が好適である。

【0018】本発明においては、このような格成の有機 多層部において、特に正孔輸送領域層又は発光層の順厚 を選定することにより、該有級多層部より発生するEL 光の中心波長》(ここで、)は前記と同じである。)に おける強度を増強させるのが有利である。本発明におい ては、上記有機多層部における各層の屈折率は、それぞ 20 れ異なっていてもよいが、その値は1.6~1.8の範囲に あることが必要である。なお、透明電極と有機多層部と の界面での反射は、放透明電極と有機多層部の屈折率差 が小さいため少なく、したがって、との界面での反射を 本発明では利用しない。上記有機多層部における発光層 としては、通常の発光層と同様に、(a)往入機能(電 圧印加時に、陽極又は正孔輸送領域層より正孔を注入可 能であり、かつ陰極又は電子注入層より電子を注入可能 である。)、(b)輸送機能(正孔及び電子を電界の力 により移動させることが可能である。), (c) 発光機 能(正孔と電子の再結合の場を提供し、発光させること が可能である。) を有するものである。この層の厚さ は、特に制限はなく、適宜状況に応じて決定するととが できるが、好ましくは1mm~10mm、特に好ましく は5 nm~5 μmである。とこで、好ましい発光材料 (ホスト材料) としては、一般式 (XI)

- · (XI)

基、炭素数!~6のアルコキシ基,炭素数7~8のアラ ルキル基、炭素数6~18のアリールオキシ基、炭素数 1~6のアシル基、炭素数1~6のアシルオキシ基、カ ルボキシル基、スチリル基、炭素数6~20のアリール カルボニル基、炭素数6~20のアリールオキシカルボ ニル基、炭素数1~6のアルコキシカルボニル基、ビニ 50 ル蟇、アニリノカルボニル蟇、カルバモイル基、フェニ

http://www6.ipdl.jpo.go.jp/tjcontentdben.ip.../%3f%3f=7;9%3a8%3e/////

03 - 09 - 17

(7)

特許2846571

ル基、ニトロ基、水酸基あるいはハロゲンを示す。これ ちの置換基は単一でも複数でもよい。また、Y'~Y' は、同一でも、また互いに異なっていてもよく、Y'と Y'及びY'とY'は、互いに置換している基と結合し て、置換あるいは無置換の飽和五具環又は置換あるいは **急置換の飽和六員環を形成してもよい。AFは置換ある** いは無遺換の炭素数6~20のアリーレン基を表し、単 一箇換されていても、複数置換されていてもよく、また 結合部位は、オルト、パラ、メタいずれでもよい。但 し、Arが魚面換フェニレン基の場合、Y'~Y'は、 10 それぞれ炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数7~8の*

【0022】〔式中、A1は置換あるいは無置換の炭素 数6~20のアリーレン華又は二価の芳香族復素環式基 を示す。結合位置はオルト、メタ、バラのいずれでもよ い。A1 は置換あるいは無面換の炭素数6~20のアリ ール基又は一個の芳香族複素環式基を示す。Y'及びY 。は、それぞれ水素原子、置換あるいは無置換の炭素数 20 6~20のアリール基、シクロヘキシル基、一個の芳香 族技素職式基、炭素数1~10のアルキル基、炭素数7 ~20のアラルキル基又は炭素数1~10のアルコキシ 基を示す。なお、Y', Y'は、同一でも異なってもよ い。ここで、置換基とは、単一置換の場合、アルキル 基、アリールオキシ基、アミノ基又は置換基を有する若

[1t2] · · (XIII)

ばれたものである。] 一般式 (XII)

基を示す。〕又は一般式 (XIII)

A - Q - B

[0021]

しくは有しないフェニル基である。Y'の各置換基はA *と結合して、飽和若しくは不飽和の五具環又は六具環 を形成してもよく、同様にY°の各置換基はA'と結合 して、飽和若しくは不飽和の五員環又は六員環を形成し てもよい。また、Qは、共役を切る二価基を表す。)で 衰される化合物が挙げられる。なお、一般式 (XII)及び (XIII)におけるQは共役系を切る二価基を示すが、ここ で共役とは、軍電子の非極在性によるもので、共役二重 結合あるいは不対電子又は孤立電子対によるものも含 む。Qの具体例としては、

14 *アラルキル基、置換あるいは無置機のナフチル基、ビフ

ェニル基、シクロヘキシル基、アリールオキシ基より選

〔式中、A及びBは、それぞれ上記一般式 (XI) で表さ

れる化合物から1つの水素原子を除いた一価基を示し、

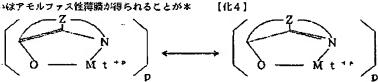
同一であっても異なってもよく、Qは共役系を切る二価

· · · (XII)

[0023] [fk3]

【0024】などを挙げることができる。このように共 30%でき、鼻光均一性を向上させている。さちに、共役系を 役系を切る二価の基を用いる選由は、上記で示されるA あるいはBを形成する化合物〔すなわち、一般式(XI) の化合物〕を、単独で本発明の有機EL素子として用い た場合に得られるEL発光色と、一般式 (XII)で表され るる化台物を本発明の有機EL素子として用いた場合に 得られるEL発光色とが変わらぬようにするためであ る。 つまり、一般式 (XI) 又は一般式 (XII)で表される 化合物を用いた発光層が、短波長化あるいは長波長化し たりすることはないようにするためである。また、共役 孫を切る二価益で接続するとガラス転移温度(Tg) は、上昇することが確認でき、均一なピンホールフリー の微緒晶あるいはアモルファス性薄膜が得られることが本

切る二価基で結合していることにより、EL発光が長波 長化することなく、また、合成あるいは精製が容易にで きる長所を償えている。さらに、発光材料(ホスト材 料)の好ましいものとして、8-ヒドロキシキノリン、 又はその誘導体の金属錯体を挙げることができる。具体 的には、オキシン(一般に8-キノリノール又は8-ヒ ドロキシキノリン〉のキレートを含む金属キレートオキ シノイド化合物である。とのような化合物は高水準の性 能を示し、容易に薄膜形態に成形される。オキシノイド 40 化合物の例は下記構造式を満たするものである。 [0025]



【0026】〔式中、Mtは金属を表し、pは1~3の って、少なくとも2以上の宿台芳香族頃を完成させるた 整数であり、かつ、2はそのそれぞれの位置が独立であ 50 めに必要な原子を示す。)とこで、Mtで衰される金属 (9)

特許2846571

17

は、一価、二個又は三価の金属、例えば、リチウム、ナ トリウム又はカリウムなどのアルカリ金属、マグネシウ ム又はカルシウムなどのアルカリ土類金属、あるいはホ ウ素又はアルミニウムなどの土類金属である。一般に有 用なキレート化合物であると知られている一価、二価又 は三価の金属はいずれも使用することができる。また、 2は、少なくとも2以上の縮合芳香族環の一方がアゾー ル又はアジンからなる復素環を形成させる原子を示す。 ことで、もし必要であれば、上記縮合芳香族環に他の異 なる頃を付加することが可能である。また、磯能上の改 10 菩がないまま嵩ばった分子を付加することを回避するた め、乙で示される原子の数は18以下にすることが好ま しい。さらに、具体的にキレート化オキシノイド化合物 を例示すると、トリス (8-キノリノール) アルミニウ ム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ベ ンゾー8ーキノリノール) 亜鉛, ピス (2ーメチルー8 ーキノリラート) アルミニウムオキシド、トリス (8-キノリノール) インジウム、トリス (5-メチル-8-キノリノール) アルミニウム、8-キノリノールリチウ ム、トリス(5-クロロー8-キノリノール)ガリウ

18

【0027】上記発光層の形成方法としては、例えば蒸 者法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知 の方法により薄膜化することにより形成することができ るが、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで、 分子堆積膜とは、該化合物の気相状態から沈君され形成 された薄膜や、該化合物の気軽状態又は液相状態から固 体化され形成された膜のことである。過常、この分子堆 積鱗はLB法により形成された薄膜(分子炭積膜)と異 集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相 遠により区別することができる。また、上記発光層は樹 踏などの結若村と共に溶剤に溶かして溶液としたのち、 これをスピンコート法などにより薄膜化して形成することができる。前記一般式(XI)~(XIII)で衰される発光 層の材料としては以下の化合物が挙げられる。

[0028]

20 [化5]

特許2846571

[0030] [fb7]

40 [ft8]

[0031]

[0032]

(15) 特許2846571

[0034] [(t11] (15)

特許2846571

ておくため、発光層と隔極(透明電極)の間には電子随 壁層を用いることができる。このような正孔輸送材料に ついては、前記の好ましい性質を有するものであれば特 に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷 輸送材として慣用されているものやE L 茶子の正孔輸送 領域層に使用される公知のものの中から任意のものを選 択して用いることができる。

32

択して用いることができる。 【0036】該正孔輸送材料としては、例えばトリアゾ 一ル誘導体(米国特許第3,112,197号明細書等参照)。 10 オキサジアゾール誘導体 (米国特許第3,189,447 号明細 書等参照), イミダゾール誘導体(特公昭37-160 96号公報等参照)、ポリアリールアルカン誘導体(米 国特許第3,615,402 号明細書, 同3,820,989 号明細書, 同3.542.544 号明細書、特公昭4.5-5.5.5号公報、同 51-10983号公報、特開昭51-93224号公 級、同55-17105号公報、同56-4148号公 級、同55-108667号公銀、同55-15695 3号公報, 同56-36656号公報等参照),ビラゾリ ン誘導体およびピラゾロン誘導体(米国特許第3,180,72 20 9 号明細書,同4,278,745 号明細書、特開昭55-88 064号公報、同55-88065号公報,同49-1 05537号公報, 同55-51086号公報. 同56 -80051号公報, 同56-88141号公報, 同5 7-45545号公银, 同54-112637号公银, 同55-74546号公報等参照)、フェニレンジアミ ン誘導体(米国特許第3,615,404 号明細書, 特公昭5 1 -10105号公報,同46-3712号公報、同47 -25336号公報, 特開昭54-53435号公報, 同54-110536号公報, 同54-119925号 30 公報等参照)、アリールアミン誘導体(米国特許第3,56 7,450 号明細書、同3,180,703 号明細書,同3,240,597 号明細書, 同3,658,520 号明細書, 同4,232,103 号明細 音、同4,175,961 号明細書、同4,012,376 号明細書,符 公昭49-35702号公報,同39-27577号公 級、特別昭55-144250号公報、同56-119 132号公報、同56-22437号公報、西独特許第 1,110,518 号明細書等参照), アミノ面換カルコン誘導 体 (米国特許第3,526,501 号明細音等参照), オキサゾ ール誘導体(米国特許第3,257,203 号明細書などに記載 40 のもの), スチリルアントラセン誘導体(特別昭56-46234号公報等参照)、フルオレノン誘導体(特関 昭54-110837号公報等参照)、ヒドラゾン誘導 体 (米国特許第3.717,462 号明細書、特開昭54-59 143号公報, 同55-52063号公報, 同55-5 2064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報, 同57-11350号公報, 同57 - 1 4 8 7 4 9 号公報等参照),スチルベン誘導体 (特 開昭61-210363号公報, 同61-228451 号公報,同61-14642号公報、同61-7225

31 Д отногносм CHICH J,

 (17)

特許2846571

34

74号公銀、同62-10652号公報、同62-30255号公銀、同60-93445号公銀、同60-93445号公銀、同60-94462号公銀、同60-174749号公銀、同60-175052号公銀等参照)などを挙げることができる。さらに、シラザン誘導体(米国特計算4,950,950号明細書)、ポリシラン系(特闘平2-204996号公銀)、アニリン系共宣合体(特闘平2-282263号公银)、端壁性高分子オリゴマー(特開平1-21139号公銀)、特に含チオフェンオリゴマーなどが挙げたれる

【0037】本発明においては、これらの化合物を正孔 輸送材料として使用することができるが、次に示すポリ フィリン化合物(特関昭63-2956965号公報な どに記載のもの)、芳香族第三級アミン化合物およびス チリルアミン化合物(米国特許第4,127,412 号明細書, 特開昭53-27033号公報,同54-58445号 公報. 同54-149634号公報. 同54-6429 9号公報, 同55-79450号公報, 同55-144 250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公银,同61-98353号公银、同6 20 3-295695号公報等参照),特に該芳香族第三級 アミン化合物を用いることが好ましい。該ポリフィリン 化合物の代表例としては、ボルフィン、1,10、1 5、20-テトラフェニル-21日、23日-ポルフィ ン銅(II);1、10,15,20-テトラフェニル2 1 H. 23 H - ボルフィン亜鉛(II); 5, 10, 1 5、20-テトラキス (ペンタフルオロフェニル) -2 1日、23日-ポルフィン;シリコンフタロシアニンオ キシド: アルミニウムフタロシアニンクロリド: フタロ シアニン(無金属);ジリチウムフタロシアニン;銅テ トラメチルフタロシアニン;銅フタロシアニン;クロム フタロシアエン; 亜鉛フタロシアエン; 鉛フタロシアエ ン; チタニウムフタロシアニンオキシド; マグネシウム フタロシアニン、銅オクタメチルフタロシアニンなどが 挙げられる。

【①038】また該芳香族第三級アミン化合物及びスチ

リルアミン化合物の代表例としては、N,N,N,, N'ーテトラフェニルー4、4°ージアミノフェニル。 N、N'ージフェニルーN、N'ージ(3ーメチルフェ ニル)-4,4'-ジアミノビフェニル,2,2-ビス (4-ジーρ-トリルアミノフェニル) プロパン、1, 1-ビス(4-ジーp-トリルアミノフェニル)シクロ ヘキサン, N、N,N.、N.-テトラ-p-トリル-4、4、-ジアミノピフェニル、1、1-ビス(4-ジ ーpートリルアミノフェニル〉-4-フェニルシクロへ キサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニ ル) フェニルメタン。ビス(4 -ジ-p-トリルアミノ フェニル〉フェニルメタン、N, N' -ジフェニルー N、N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジ アミノビフェニル、N、N、N、, N、ーテトラフェニ ルー4, 4° -ジアミノジフェニルエーテル, 4、4° -ビス (ジフェニルアミノ) クオードリフェニル、N, N、N-トリ (P-トリル) アミン、4- (ジーp-ト リルアミノ〉-4'-[4(ジーp-トリルアミノ)ス チリル] スチルベン,4-N,N-ジフェニルアミノー (2-ジフェニルビニル) ベンゼン、3-メトキシー 4'-N. N-ジフェニルアミノスチルベンゼン、N-フェニルカルバゾール、芳香族ジメテリディン系化合物 などが挙げられる。

【0039】本発明のEし素子における該正孔輸送領域 層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法。スピンコート 法、しB法などの公知の障験法により誤験して形成する ことができる。この正孔輸送領域層の験厚は、特に制限 はないが、通常は5nm~5μmである。この正孔輸送 領域層は、上記正孔輸送特料一種又は二種以上からなる 一層で構成されていてもよいし、あるいは、前記正孔輸 送領域層とは別種の化合物からなる正孔輸送領域層を積 層したものであってもよい。

【0040】さらに、有機半導体屋の材料としては、例えば、

[0041]

【化12】

33 (1) [[[]]]

- (2)
- (3)
- (5)

- (9) (SISIS HC=CH-SISIS
- (10) H 2 2 2 4 (01)
- (11)

[0042] * * (化13)

- (12) SHC=CH_SHC=CH_SHC-CH_S

C H 3 C H 3 C H 3 C H 3

【0043】などを挙げることができる。

[0045]

【0044】一方、電子障壁層の材料としては、例えば 50 【化14】

(3)

$$t - B u$$

$$t - B u$$

$$(t - B u)$$

$$(t - B u)$$

$$(t - B u)$$

(6) $t-Bu \longrightarrow N-N$ (t-Bu PBD)

(8) N-N (8) (8)

[0 0 4 7] (化 1 6] (16) (16)

50 【0048】などを挙げることができる。

【0049】また、該有機多層部における電子注入層 は、電子注入材料からなるものであって、陰極より注入 された電子を発光層にで伝達する機能を有している。こ のような電子注入材料について特に制限はなく、従来公*

【0051】などのニトロ置換フルオレノン誘導体、特 開昭57-149259号, 同58-55450号, 同 10 63-104061号公報等に記載されているアントラ キノジメタン誘導体、「ポリマー・プレブリンツ、ジャ パン (Polymer Preprints, Japan)」第37巻, 第3 号, 第681ページ (1988年) などに記載されてい

[0052] 【化18】

【0053】などのジフェニルキノン誘導体

[0054]

(化19]

【0055】などのチオピランジオキシド誘導体

[0056]

【化20】

【0057】などのナフタレンペリレンなど、複素環テ トラカルボン酸無水物、あるいはカルボジイミドが挙げ られる。さらに、「ジャーナル・オブ・アプライド・フ ィジクス (J. Appl. Phys.)」第27巻、第269ページ

(1988年) などに記載されている

[0058]

【化21】

40 *知の化合物の中から任意のものを選択して用いることが できる。眩電子注入材料の好ましい例としては、

[0050]

【化17】

【0059】で表される化合物、特開昭60-6965 7号, 同61-143784号, 同61-148159 20 号公報などに記載されているフレオレニリデンメタン誘 導体、特開昭61-225151号, 同61-2337 50号公報などに記載されているアントラキノジメタン 誘導体及びアントロン誘導体、「アプライド・フィジク ス・レターズ (Appl. Phys. Lett.)」第55巻, 第14 89ページ (1989年) に記載されている下記のオキ サジアゾール誘導体

[0060]

【化22】

PBD

【0061】などを挙げることができる。また、特開昭 59-194393号公報に記載されている一連の電子 伝達性化合物は、該公報では発光層を形成する材料とし て開示されているが、本発明者らが検討の結果、電子注 入層を形成する材料として用いうることが分かった。特 K

[0062]

[化23]

【0063】で表される化合物が好適である。本発明の 有機EL素子における電子注入層は、上配化合物を、例 えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法 などの公知の薄膜化法により製膜して形成することがで きる。電子注入層としての膜厚は、通常は5 nm~5 μ 50 mの範囲で選ばれる。この電子注入層は、これらの電子

注入材料一種又は二種以上からなる一層で構成されても よいし、あるいは、該層とは別種の化合物からなる電子 注入層を積層したものであってもよい。

【0064】さらに、該有機多層部における付着改善層 としては、電子伝達性に優れ、かつ発光層及び陰極に対 して付着性の高い材料を含有するものが好ましい。この ような材料としては、例えば8-ヒドロキシキノリン又 はその誘導体の金属錯体、例えばオキシン(一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン)のキレート を含む金属キレートオキシノイド化合物が挙げられる。 10 具体的には、トリス (8-キノリノール) アルミニウ *

[0065]

【化24】

$$A r \stackrel{11}{\longrightarrow} 0 \stackrel{N}{\longrightarrow} A r \stackrel{12}{\longrightarrow}$$

【0066】〔式中、Ar11~Ar14は、それぞれ置換 又は無置換のアリール基を示し、A r11とA r12及びA r13とAr11は、それぞれにおいてたがいに同一であっ ても異なっていてもよく、A r 15 は置換又は無置換のア リーレン基を示す。〕で表される電子伝達化合物が挙げ られる。ここで、アリール基としてはフェニル基、ピフ ェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基 などが挙げられ、アリーレン基としてはフェニレン基、 ナフチレン基、ピフェニレン基、アントラセニレン基、※

※ペリレニレン基、ピレニレン基などが挙げられる。ま た、置換基としては炭素数1~10のアルキル基、炭素 20 数1~10のアルコキシ基又はシアノ基などが挙げられ る。この電子伝達化合物は、薄膜形成性のものが好まし い。該電子伝達化合物の具体例としては、前記したPB Dをはじめ、

· · · (XIV)

[0067] 【化25】

$$(CH_{\bullet}), C \longrightarrow \bigcup_{i=0}^{N-N} \bigcup_{i=0}^{N-N}$$

【0068】で表される化合物などが挙げられる。本発 明の有機EL素子における付着改善層は、上記化合物 を、例えば真空蒸着法, スピンコート法, キャスト法, LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成するこ とができる。付着改善層としての膜厚は、通常5 nm~ 5 μ m の範囲で選ばれる。この付着改善層は、これらの 付着性材料一種又は二種以上からなる一層で構成されて いてもよいし、あるいは該層とは別種の化合物からなる 付着改善性を積層したものであってもよい。このような 付着改善層は、付着性の高い電子伝達化合物からなるも 50 においては、有機多層部に代えて、この技術による有機

のであって、電子注入層としての役割を果たすことはも ちろんのことである。なお、有機多層部を単層化する技 術は公知であり、この技術においては、例えばポリスチ レン、ポリカーポネート、ポリピニルカルパゾールなど の結着剤の中に、正孔輸送材料、発光材料、電子注入材 料などを混合して均一化し、このものからなる単層を陽 極(透明電極)と陰極との間に形成させる。この単層化 技術は、例えば「日本高分子学会予稿集」1991年, 第40巻、第3591ページに記載されている。本発明

単層部を用いることができる。

【0069】本発明の有機多層部に外層部より正孔を注入する際、同じ電界強度でより電荷注入性を向上させ、より多くの電荷量を注入するために電荷注入補助材を使用してもよい。この電荷注入補助材の有機多層部の各層への添加量は、好ましくは各層の重量の19重量%以下、特に好ましくは0.05~9重量%である。ここで、電荷注入補助材の機能等の説明は、国際出願PCT/J*

* P 9 3 / 0 1 1 9 8 に記載されている通りである。電荷 注入補助材として用いられる電子供与性スチルペン誘導 体、ジスチリルアリーレン誘導体あるいはトリススチリ ルアリーレン誘導体は、具体的には、次の化合物が挙げ られる。

[0070] [化26]

—513—

[0072]

【化28】

(25)

特関平7-240277

$$\bigcirc - N - \bigcirc - C H = C H - \bigcirc - N - \bigcirc$$

$$C H = C H$$

$$C H = C H$$

$$\bigcirc -N - \bigcirc -C H = C H - \bigcirc -C H = C H - \bigcirc -N - \bigcirc$$

$$\bigcirc -C H = C H - \bigcirc -C H = C H - \bigcirc -N - \bigcirc$$

[0073]

【化29】

$$\langle {0 \atop O} \bigcirc C H = C H \bigcirc \bigcirc \bigcirc \bigcirc C H = C H \bigcirc \bigcirc \bigcirc \rangle$$

$$H \cdot C$$
 $H \cdot C$
 $N - C \cdot H = C \cdot H - C \cdot H =$

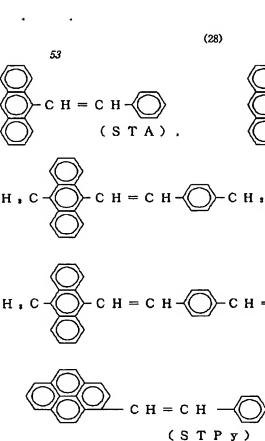
[0074]

【化30】

[0076]

[0075]

50 【化32】



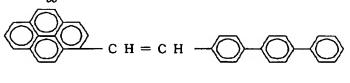
$$H \cdot C \longrightarrow C H = C H \longrightarrow C H = C H \longrightarrow$$

$$C H = C H \longrightarrow C H = C H \longrightarrow (S T S T P y)$$

$$C H = C H \longrightarrow C H;$$

$$(M e S T P y)$$

[0077]



$$C H = C H - C H - C H - C H$$

[0078] [化34]

40

【0079】次に、本発明のEL素子の好適な作製法 を、基板/透明電極/正孔輸送領域層/発光層/電子注 入層/陰極の構成を例に挙げて説明すると、まず適当な 基板上に、陽極用物質を、所望の膜厚になるように、蒸 着やスパッタリングなどの方法により形成させ、透明電 極(陽極)を作製したのち、この上に、正孔輸送材料、 発光材料及び電子注入材料からなる各薄膜を形成させ る。この薄膜化の方法としては、スピンコート法、キャ スト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやす く、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空 蒸着法が好ましい。該薄膜化に、この蒸着法を採用する 場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆 **積膜の目的とする結晶構造,会合構造などにより異なる** が、一般にポート加熱温度50~450℃、真空度10 -5~10-8 Pa, 蒸着速度0.01~50 nm/sec, 基板温度−50~300℃,膜厚5nm~5μmの範囲 で適宜選ぶことが望ましい。次にこれらの層の形成後、 その上に陰極用物質からなる薄膜を、10~500nm 好ましくは、50~200nmの範囲の膜厚になるよう に、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成 させ、陰極を設けることにより、所望のEL素子が得ら れる。このようにして得られたEL素子に、直流電圧を 印加する場合には、陽極を+, 陰極を-の極性として電 圧5~40 V程度を印加すると、色純度の高い発光が観 測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流 れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加す る場合には、陽極が+, 陰極が-の状態になったときの み発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【実施例】更に、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1~3及び比較例1~3

58

(1) EL素子の作製

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板〔日本板ガ ラス (株) 製, OA-2] 上に、ITOを蒸着法にて a nmの厚さで毀膜したもの〔ジオマティック社製〕を透 明支持基板とした。なお、この基板は、イソプロピルア ルコール中で5分間超音波洗浄後、窒素を吹きつけて乾 燥し、UVオゾン洗浄〔UV300、サムコインターナ ショナル社製〕を10分間行ったものである。この透明 10 支持基板を市販の蒸着装置〔日本真空技術(株) 製〕の 基板ホルダーに固定し、モリブデン製抵抗加熱ボートに N、N'-ピス(3-メチルフェニル)-N、N'-ジ フェニル (1, 1'ーピフェニル) -4, 4'ージアミ ン (TPD) を200mg入れ、他のモリプデン製抵抗 加熱ボートに4,4'-ピス(2,2'-ジフェニルビ ニル) ピフェニル (DPVBi) を200mg入れ、さ らに他のモリブデン製抵抗加熱ポートに電荷注入補助材 である化合物(A)(第1表に示す。)を200mg入 れ、真空槽を1×10-4Paまで減圧した。その後TP Dの入った前記ポートを215~220℃まで加熱し、 蒸着速度0.1~0.3 nm/秒で透明支持基板上に蒸着し て、膜厚bnmの正孔注入層を製膜させた。このとき、 基板の温度は室温であった。これを真空槽より取り出す ことなく、正孔注入層にDPVBiをホスト材料として c n m 積層した。このとき同時に化合物(A)のボート を加熱し、発光層に化合物(A)を混合した。このとき の蒸着速度はDPVB1の蒸着速度 (第1表に示す (B)) に対して、(A) の蒸着速度を(C) (第1表 に示す。) とした。その後、真空槽を大気圧に戻し、新 たにモリブデン製抵抗加熱ボートに接着層の材料である 8-ヒドロキシキノリン・アルミニウム錯体(A1q) を入れ、さらにモリブデン製抵抗加熱ポートにマグネシ ウムリポン1gを入れタングステン製パスケットに銀ワ イヤーを500mg入れて、真空槽を1×10-4Paま で減圧した。次いで、蒸着速度0.01~0.03nm/秒 で8-ヒドロキシキノリン・アルミニウム錯体(A1 q) を蒸着し接着層をdnm形成した。さらに、銀を蒸 着速度0.1 nm/秒, マグネシウムを蒸着速度1.4 nm /秒で同時蒸着して銀:マグネシウム混合電極を陰極と した。膜厚は150nmであった。なお、陰極の反射率 は85%であった。第2表に各層の膜厚を示す。また、 各層の屈折率を別個に、その蒸着膜に対してエリブソメ ーターにより計測したところ、ITO,TPD,DPV Bi(ドーピングした層)及びAlq層の屈折率は、そ れぞれ1.86,1.7,1.75及び1.7であり、この値に 基づいて、上記素子の (nd) 1, (nd) 2, 〔(n d) 1 + (nd) 2] を求めた。これらの結果を入及び mと共に第3表に示す。

[0081]

50 【表1】

59

第一上表

	A, 1 &					
-		(A)	(B)	(C)		
			(nm/t/)	(nm/1/2)		
	実施例1	PAVBi	2. 8 ~ 3. 5	0.075		
	実施例 2	PAVB	3. 2 ~ 3. 4	0. 1 0		
	実施例 3	PAVTP	2. 7 ~3. 5	0. 1 3		
	比較例1	PAVBi	2. 5 ~ 3. 0	0. 0 9		
	比較例 2	PAVB	3. 0 ~4. 0	0.09		
	比較例3	PAVTP	2. 7 ~3. 5	0. 1 3		

[0082]

* *【化35】

PAVBi:

PAVB:

$$\bigcirc - \stackrel{\bullet}{\mathsf{N}} - \bigcirc - \mathsf{C} \; \mathsf{H} = \mathsf{C} \; \mathsf{H} - \bigcirc - \stackrel{\bullet}{\mathsf{N}} - \bigcirc$$

PAVTP:

[0083]

※ ※【表2】

第 2 表

	各層の膜厚(nm)				
	a	Ь	С	d	
実施例 1	120	8 0	4 0	2 0	
実施例2	120	8 0	4 0	2 0	
実施例3	100	110	4 0	2 0	
比較例1	100	6 0	4 0	2 0	
比較例2	1 0 0	6 0	4 0	2 0	
比較例3	100	8 0	4 0	2 0	

[0084]

【表3】

第 3 表-1

	光	学 膜	厚
	有機多層部	透明電極	((nd) ₁ + (nd) ₂)
	(n d) ₁	(nd)2	
実施例 1	80 ×1.7 +40×1.75 +20×1.7	120 ×1.86	4 6 3
実施例2	80 ×1.7 +40×1.75 +20×1.7	120 ×1.86	4 6 3
実施例3	110 ×1.7 +40×1.75 +20×1.7	100 ×1.86	477
比較例1	60 ×1.7 +40×1.75 +20×1.7	100 ×1.86	3 9 2
比較例2	60 ×1.7 +40×1.75 +20×1.7	100 ×1.86	3 9 2
比較例3	80 ×1.7 +40×1.75 +20×1.7	100 × 1.86	4 2 6

【0085】 【表4】

第 3 表-2

	,	m		
	(nm)			
実施例1	463	2		
実施例 2	463	2		
実施例3	477	2		
比較例1	392	2		
比较例 2	3 9 2	2		
比较例3	4 2 6	2		

[0086] 実施例 $1\sim3$ では、 $4\pi/\lambda$ $[(nd)_1+(nd)_2]=2m\pi$ (m=2) の式を、 λ が背色波長に対して満たしているが、比較例 $1\sim3$ では、 λ は青色波長よりずれている(青色波長: $\lambda=440\sim490$ nm)。

(2) 素子の輝度, 色度の測定

上記(1)で得られた素子に、第4表に示す電圧を印加 30 し、電流量、輝度及び色度を求めた。その結果を第4表 に示す。

【0087】 【表5】 表

	單 圧	宣流量	嫜 度	色 度
	(V)	(mA/cm²)	(cd/m²)	
実施例1	8	5. 1 4	2 1 5	(0. 159, 0. 192)
実施例 2	8	3. 0	194	(0.180. 0.275)
実施例3	8	3. 3 8	1 0 2	(0.173, 0.181)
比較例1	6	6. 9	119	(0.157, 0.242)
比較例2	8	2. 5 8	160	(0.179, 0.326)
比较例3	8	6. 6 7	2 5 3	(0.181, 0.215)

【0088】対応する実施例1と比較例1、実施例2と 比較例2、実施例3と比較例3とを比較して分かるよう に、実施例のものは、比較例のものに比べて、y座標 た光学膜厚が脊色の中心波長 (λ) であるため、4π/ λ [(nd) 1 + (nd) 2] = 2m π (m=2) の式 を満足し、育色純度が高くなっていることを示してい る。

(3) 案子のELスペクトル

実施例1及び比較例1で得られた素子のELスペクトル を計測した。その結果を図2に示す。図2から明らか に、実施例1では460nmのピークが増強され、大き くなっていることが分かる。これにより、本発明の案子 の構成により、背色純度が高くなっていることが示され 30 た。

*【0089】 実施例4~6

(1) EL素子の作製

実施例1と同様にして、各層の膜厚が第5表に示すよう (色度) が小さくなっている。これは、実施例で規定し 20 なEL素子を作製した。ただし、実施例4では、実施例 1で用いた I TOの代わりに、高屈折率1.92の I TO を用いた。また、実施例5では基板とITO膜との間に 高屈折性下地層である屈折率2.4のTiOz層を、真空 蒸着法により膜厚48nmで設けた。さらに、実施例6 では基板とITO膜との間に低屈折性下地層である屈折 率1.38のMgF2層を、真空蒸着法により膜厚80n mで設けた。各層の膜厚を第5表に、光学膜厚、入及び mを第6表に示す。

64

[0090]

【表6】

5 第 表

		各 層 の 膜 厚(nm)					
	a	b	С	d	TiO.2鬥	MgF ₂ 層	
実施例 4	116	8 0	4 0	2 0	_	_	
実施例5	6 0.	- 8 0	4 0	2 0	4 8	-	
実施例6	1 2 0	8 0	4 0	2 0	-	8 0	

[0091]

【表7】

6 表-1

	有機多層部 (n d) _i	透明電極 (nd): 又は(nd):	TiO2層(nd)。	[(nd), +(nd);] 又は [(nd), +(nd);]	
実施例 4	80×1.7 +40×1.75 +20×1.7	116×1.92	-	463	
実施例 5	80×1.7 +40×1.75 +20×1.7	60×1.86	48× 2. 4	351	
実施例 6	80×1.7 +40×1.75 +20×1.7	120×1.86	-	463	

[0092] 【表8】

	J,				
	λ	m			
	(nm)				
実施例 4	463	2			
実施例 5	470	2			
実施例 6	463	2			

【0093】実施例5では、高屈折性下地層と透明電極 との界面での反射が生じるので、光学膜厚は〔(nd) $_{1}$ + $(nd)_{3}$) であり、界面で位相は π 変化するので $4\pi/\lambda$ [(nd) 1 + (nd) 3] = (2m-1) π *

* (m=2) を満足する場合となっている。上述のよう \mathbb{C} , $4\pi/\lambda \times ((nd)_1 + (nd)_3 + (nd)_4$ d) $_4$) = 2 m π (m=2) 及び $_4\pi/\lambda \times$ ((n d) $_1 + (nd) _3) = (2m-1) \pi (m=2) (2m-1) \pi (m=2)$ こで、λ=466nm)を実施例5は満たしている。従 って、実施例5では、特に青色純度が高まっていること 20 が示されている。

66

(2) 素子の輝度, 色度の測定

上記(1)で得られた素子に、第7表に示す電圧を印加 し、電流量、輝度及び色度を求めた。その結果を第7表 に示す。

[0094] 【表9】

7 表

	電圧	電流量	輝度	色度
	(V)	(mA/cm²)	(cd/m²)	
実施例 4	8	5	200	(0.159, 0.170)
実施例 5	·8	4. 5	170	(0.151, 0.134)
実施例 6	8	4. 6	2 1 0	(0. 158. 0. 175)

【0095】実施例4~6は、いずれも比較例1に比べ 果より、本発明のEL素子の効率はほぼ変化がないか、 むしろ優れている。これは、色純度を高めるため、カラ ーフィルターを用いた構成では、効率が1/2~1/3 になるのに対し、著しい技術の優位性を示している。さ らに、本発明の構成のEL索子は極めて簡易であり、作 製が容易である。

[0096]

【発明の効果】本発明によると、特定の構成の素子にお

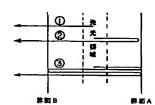
いて、陽極から陰極までの光学膜厚を制御することによ て育色純度が高くなっている。なお、実施例 $1\sim6$ の結 40 り、特に育色発光の色純度を高めた有機 E L 素子を容易 に得ることができる。このような本発明の有機EL素子 は、例えば情報用ディスプレイや数文字表示素子として 好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

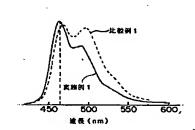
【図1】 有機多層部で発生したEL光が放出される場 合の各種形態を示す説明図である。

[図2] 実施例1及び比較例1で得られた素子のEL スペクトルの計測図である。

【図1】



[図2]



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6 H O 5 B 33/28 識別記号

庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention] [0001]

[Industrial Application] About organic electroluminescent element (it is hereafter written as an organic EL element.), in more detail, in the element of specific composition, this invention controls the optical thickness from an anode plate to cathode, and relates to the organic EL element which raised especially the color purity of blue luminescence.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, since its visibility is high since an EL element is a self-luminescence, and it is a perfect solid-state component and handling is easy while excelling in shock resistance, the use as a light emitting device in various display attracts attention. Since there are an inorganic EL element which used the inorganic compound for luminescent material, and an organic EL element using the organic compound as EL element, among these an organic EL element can make applied voltage low sharply, the utilization research is made positively. About the composition of the above-mentioned organic EL element, the thing of composition, such as what prepared suitably the hole-injection transporting bed and the electroninjection transporting bed in this on the basis of the composition of an anode plate / luminous layer / cathode, for example, an anode plate / hole-injection transporting bed / luminous layer / cathode, and an anode plate / hole-injection transporting bed / luminous layer / electron-injection transporting bed / cathode, is known. This hole-injection transporting bed has the function to transmit the electron hole poured in from the anode plate to a luminous layer, and the electron-injection transporting bed has the function to transmit the electron poured in from cathode to a luminous layer. And it is known that the electron which many electron holes were poured more into the luminous layer by low electric field, and was further poured into the luminous layer from cathode or the electron-injection transporting bed by making this holeinjection transporting bed intervene between a luminous layer and an anode plate will be accumulated at the interface of a hole-injection transporting bed and a luminous layer, and luminous efficiency will go up it since a hole-injection transporting bed does not convey an electron.

[0003] In such an organic EL element, each thickness of the thickness of each class in the organic multilayer section which intervenes between an anode plate and cathode, for example, a hole-injection transporting bed, a luminous layer, and an electron-injection layer is controlled, and many attempts which obtain the maximum efficiency and the maximum, highest brightness are made. For example, in the composition of an anode plate / electron hole transportability luminous layer / electronic transporting bed / cathode, the thickness of an electronic transporting bed is controlled to 30–60nm, and the technology which aimed at improvement in luminous efficiency is indicated (JP,4–137485,A). This shows that the distance

between a luminous layer and cathode is an important factor. Moreover, the thickness of an electronic transporting bed is controlled, and in case the light produced from a luminous layer and the light reflected from cathode interfere, the technology reinforced substantially is indicated (JP,4-328295,A).

[0004] however, in the technology of these, it is not shown at all by by selecting the optical thickness of the layer containing the organic multilayer section inserted by two reflection nature interfaces that the color purity of an element can improve Furthermore, although it was required with such technology to control the thickness of an electronic transporting bed, the electron-injection layer participated in luminescence in this case, color purity deteriorated, or the situation of efficiency falling which is not desirable was invited, and the improvement was called for. Moreover, the EL element of composition of having inserted the metallic oxide between an anode plate and cathode is indicated (JP.4-334895,A). However, in this technology, the metallic-oxide layer is prepared in order to intercept the ultraviolet rays which bring about degradation of an organic layer, and technology of this invention is not suggested. Furthermore, it is the composition of an anode plate / hole-injection layer / luminous layer / electron-injection layer / cathode, and the EL element using the mixolimnion of a specific metal complex and organic compounds other than this is proposed as this electron-injection layer (Japanese Patent Application No. No. 96407 [five to]). However, in this technology, it has not set up so that the intensity in the wavelength from which EL light which generates the optical thickness of the organic multilayer section was selected may be reinforced, and this is not shown at all. Moreover, in the element which consists of a substrate / dielectric multilayer / transparent electrode / the organic multilayer section / cathode, the technology of raising color purity is known by controlling the sum total optical thickness of a transparent electrode and the organic multilayer section. However, it is necessary to use a dielectric multilayer and does not escape becoming cost quantity in this technology.

[0005] On the other hand, in the composition of a transparent electrode / dielectric layer / fluorescent substance layer / dielectric layer / back plate, the technology with which it was made for the thickness (d) and the refractive index of the laminatedstructure object of a fluorescent substance layer or a fluorescent substance layer, and a dielectric layer (eta) to fill the relational expression of d=k-eta-lambda/2 (here, lambda is luminescence wavelength.) is indicated (JP,2-46695,A). Moreover, the insulator layer which consists of an oxide etc. is used for the dielectric layer. this technology -- setting -- this fluorescent substance layer -- inorganic fluorescent substances, such as ZnS, -- It is made to interfere in between the interface of a transparent electrode and a dielectric layer, and the interfaces of a dielectric layer and a back plate after reflecting multiply the light emitted from a fluorescent substance layer by setting up the thickness of the laminated-structure object of a fluorescent substance layer or a fluorescent substance layer, and a dielectric layer according to the refractive index. However, with this composition, since the refractive index of a transparent electrode is about [1.8 or less] while it is 2.0 or more, the refractive index of a dielectric layer or a fluorescent substance layer deals with the interface of this transparent electrode and a dielectric layer as reflection nature. On the other hand, in the composition of the transparent electrode / organic multilayer section / cathode currently indicated by this invention, the refractive indexes of the organic multilayer section are 1.6-1.8, and it cannot be said that the interface of a transparent electrode and the organic multilayer section is reflection nature. Dealing with the interface of a transparent electrode and a substrate, the interface of a transparent electrode and a high refractility ground layer, or the interface of a transparent electrode and a low refractility ground layer as reflection nature, and

controlling the sum total optical thickness of a transparent electrode and the organic multilayer section by above-mentioned JP,2-46695,A like this invention, is not shown at all.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention is the basis of such a situation, in the element of specific composition, controls the optical thickness from an anode plate to cathode, and is made for the purpose of offering the organic EL element which raised especially the color purity of blue luminescence. [0007]

[Means for Solving the Problem] This invention persons control optical thickness, and as a result of repeating research wholeheartedly that the organic EL element which raised the color purity of blue luminescence should be developed, they set in the composition of (1) substrate / high refractility transparent electrode / organic multilayer section / cathode. The sum total optical thickness of this high refractility transparent electrode and the organic multilayer section is set in the composition of (2) substrates / a high refractility ground layer / transparent electrode / organic multilayer section / cathode. The sum total optical thickness of this high refractility ground layer, a transparent electrode, and the organic multilayer section Or the sum total optical thickness of a transparent electrode and the organic multilayer section is set in the composition of (3) substrates / a low refractility ground layer / transparent electrode / organic multilayer section / cathode. It found out that the purpose could be attained by setting up the sum total optical thickness of this transparent electrode and the organic multilayer section so that the intensity in the wavelength from which EL light which emits light from the organic multilayer section with a specific refractive index was selected may be reinforced, this invention is completed based on this

[0008] Namely, this invention is an organic EL element which consists of (1) substrate / high refractility transparent electrode / the organic multilayer section / cathode.